

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 22/18, 22/36	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/45568 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Dezember 1997 (04.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02552 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Mai 1997 (20.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 21 184.0 28. Mai 1996 (28.05.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GEKE, Jürgen [DE/DE]; Stoffeler Damm 108, D-40225 Düsseldorf (DE). KUHM, Peter [DE/DE]; Clarenbachweg 3, D-40724 Hilden (DE). MAYER, Bernd [DE/DE]; Hospitalstrasse 18, D-40597 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, PL, RU, SK, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: ZINC PHOSPHATING WITH INTEGRATED SUBSEQUENT PASSIVATION (54) Bezeichnung: ZINKPHOSPHATIERUNG MIT INTEGRIERTER NACHPASSIVIERUNG (57) Abstract <p>A process for phosphating the surface of steel, galvanised or alloy-galvanised steel, aluminium and/or aluminium-magnesium alloys, in which the phosphating solution contains 0.2 to 3 g/l zinc ions, 3 to 50 g/l phosphate ions calculated as PO₄, 0.001 to 4 g/l manganese ions, 0.001 to 0.5 g/l of one or more polymers selected from among polyethers, polycarboxylates, polymeric phosphonic acids, polymeric phosphino carboxylic acids and nitrogen-containing organic polymers and one or more accelerators. Preferred polymers are amino group-containing poly(vinyl phenol) derivatives.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und/oder aus Aluminium-Magnesium-Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung 0,2 bis 3 g/l Zinkionen; 3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO₄; 0,001 bis 4 g/l Manganionen; 0,001 bis 0,5 g/l eines oder mehrere Polymere ausgewählt aus Polyethern, Polycarboxylaten, polymeren Phosphonsäuren, polymeren Phosphinocarbonsäuren und stickstoffhaltigen organischen Polymeren und einen oder mehrere Beschleuniger enthält. Bevorzugte Polymere sind aminogruppenhaltige Poly(vinylphenol)-Derivate.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

"Zinkphosphatierung mit integrierter Nachpassivierung"

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen, die Zink-, Mangan- und Phosphationen sowie bis zu 0,5 g/l organische Polymere enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung die Anwendung derartiger Verfahren als Vorbehandlung der Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung oder eine Pulverlackierung. Das Verfahren ist anwendbar zur Behandlung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium, Aluminium-Magnesium-Legierungen, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl und vermeidet die bisher erforderliche passivierende Nachspülung.

Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche festverwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits die Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken oder anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Lackhaftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Solche Phosphatierv Verfahren sind seit langem bekannt. Für die Vorbehandlung vor der Lackierung, insbesondere der Elektrotauchlackierung, eignen sich insbesondere die Niedrig-Zink-Phosphatierv Verfahren, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z.B. 0,5 bis 2 g/l aufweisen. Ein wesentlicher Parameter in diesen Niedrig-Zink-Phosphatierbädern ist das Gewichtsverhält-

nis Phosphationen zu Zinkionen, das üblicherweise im Bereich größer 8 liegt und Werte bis zu 30 annehmen kann.

Es hat sich gezeigt, daß durch die Mitverwendung anderer mehrwertiger Kationen in den Zink-Phosphatierbädern Phosphatschichten mit deutlich verbesserten Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften ausgebildet werden können. Beispielsweise finden Niedrig-Zink-Verfahren mit Zusatz von z.B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z.B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen als sogenannte Triktion-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung.

Da Nickel und das alternativ einzusetzende Cobalt auch aus toxikologischer und abwassertechnischer Sicht als kritisch eingestuft werden, besteht ein Bedarf nach Phosphatierv Verfahren, die ein ähnliches Leistungsniveau wie die Triktion-Verfahren aufweisen, jedoch mit wesentlich geringeren Badkonzentrationen von Nickel- und/oder Cobalt und vorzugsweise ohne diese beiden Metalle auskommen.

Aus der DE-A-20 49 350 ist eine Phosphatierlösung bekannt, die als essentielle Bestandteile 3 bis 20 g/l Phosphationen, 0,5 bis 3 g/l Zinkionen, 0,003 bis 0,7 g/l Cobaltionen oder 0,003 bis 0,04 g/l Kupferionen oder vorzugsweise 0,05 bis 3 g/l Nickelionen, 1 bis 8 g/l Magnesiumionen, 0,01 bis 0,25 g/l Nitritionen und 0,1 bis 3 g/l Fluorionen und/oder 2 bis 30 g/l Chlorionen enthält. Dieses Verfahren beschreibt demnach eine Zink-Magnesium-Phosphatierung, wobei die Phosphatierlösung zusätzlich eines der Ionen Cobalt, Kupfer oder vorzugsweise Nickel enthält. Eine derartige Zink-Magnesium-Phosphatierung konnte sich in der Technik nicht durchsetzen.

Die EP-B-18 841 beschreibt eine Chlorat-Nitrit-beschleunigte Zinkphosphatierlösung, enthaltend unter anderem 0,4 bis 1 g/l Zinkionen, 5 bis 40 g/l Phosphationen

sowie fakultativ mindestens 0,2 g/l vorzugsweise 0,2 bis 2 g/l eines oder mehrere Ionen, ausgewählt aus Nickel, Cobalt, Calcium und Mangan. Demnach beträgt der fakultative Mangan-, Nickel- oder Cobalt-Gehalt mindestens 0,2 g/l. In den Ausführungsbeispielen werden Nickelgehalte von 0,53 und 1,33 g/l angegeben.

Die EP-A-459 541 beschreibt Phosphatierlösungen, die im wesentlichen frei von Nickel sind und die neben Zink und Phosphat 0,2 bis 4 g/l Mangan und 1 bis 30 mg/l Kupfer enthalten. Aus der DE-A-42 10 513 sind nickelfreie Phosphatierlösungen bekannt, die neben Zink und Phosphat 0,5 bis 25 mg/l Kupferionen sowie als Beschleuniger Hydroxylamin enthalten. Fakultativ enthalten diese Phosphatierlösungen zusätzlich 0,15 bis 5 g/l Mangan.

Die deutsche Patentanmeldung DE 196 06 017.6 beschreibt eine schwermetallreduzierte Phosphatierlösung, die 0,2 bis 3 g/l Zinkionen, 1 bis 150 mg/l Manganionen und 1 bis 30 mg/l Kupferionen enthält. Fakultativ kann diese Phosphatierlösung bis zu 50 mg/l Nickelionen und bis zu 100 mg/l Kobaltionen enthalten. Ein weiterer fakultativer Bestandteil sind Lithiumionen in Mengen zwischen 0,2 und 1,5 g/l.

Die deutsche Patentanmeldung DE 195 38 778.3 beschreibt die Steuerung des Schichtgewichts von Phosphatschichten durch die Verwendung von Hydroxylamin als Beschleuniger. Die Verwendung von Hydroxylamin und/oder seinen Verbindungen zum Beeinflussen der Form der Phosphatkristalle ist aus einer Reihe von Offenlegungsschriften bekannt. Die EP-A-315 059 gibt als besonderen Effekt der Verwendung von Hydroxylamin in Phosphatierbädern die Tatsache an, daß auf Stahl auch dann noch die Phosphatkristalle in einer erwünschten säulen- oder knotenartigen Form entstehen, wenn die Zinkkonzentration im Phosphatierbad den für Niedrig-Zink-Verfahren üblichen Bereich übersteigt. Hierdurch wird es möglich, die Phosphatierbäder mit Zinkkonzentrationen bis zu 2 g/l und mit Gewichtsverhältnissen Phosphat zu Zink bis hinab zu 3,7 zu betreiben. Über vorteilhaft-

te Kationenkombinationen dieser Phosphatierbäder werden keine näheren Aussagen gemacht, in den Patentbeispielen wird jedoch in allen Fällen Nickel eingesetzt. Ebenfalls werden in den Patentbeispielen Nitrate und Salpetersäure verwendet, auch wenn in der Beschreibung von der Anwesenheit von Nitrat in größeren Mengen abgeraten wird. Die erforderliche Hydroxylamin-Konzentration wird mit 0,5 bis 50 g/l, vorzugsweise 1 bis 10 g/l angegeben. Die maximale Konzentration an Hydroxylammoniumsulfat in den Patentbeispielen beträgt 5 g/l, woraus sich ein Gehalt an Hydroxylamin von 2,08 g/l errechnet. (Hydroxylammoniumsulfat enthält 41,5 Gew.-% Hydroxylamin). Die Phosphatierlösung wird im Spritzverfahren auf die Stahloberflächen aufgebracht. Die Schrift erwähnt nicht die Probleme bei Tauchverfahren, die zu Phosphatschichten mit deutlich höheren Schichtgewichten führen, wie sie als Grundlage für eine nachfolgende Lackierung unerwünscht sind.

Die WO 93/03198 lehrt die Verwendung von Hydroxylamin als Beschleuniger in Tri-Kationen-Phosphatierbädern mit Zinkgehalten zwischen 0,5 und 2 g/l und Nickel- und Mangangehalten von jeweils 0,2 bis 1,5 g/l, wobei weiterhin bestimmte Gewichtsverhältnisse zwischen Zink und den anderen zweiwertigen Kationen einzuhalten sind. Weiterhin enthalten diese Bäder 1 bis 2,5 g/l eines "Hydroxylamin-Beschleunigers", worunter laut Beschreibung Salze des Hydroxylamins, vorzugsweise Hydroxylammoniumsulfat zu verstehen sind. Rechnet man diese Angabe auf freies Hydroxylamin um, so werden Hydroxylamin-Gehalte zwischen 0,42 und 1,04 g/l vorgesehen.

Zur Verbesserung des durch die Phosphatschicht bewirkten Korrosionsschutzes erfolgt in der Technik in der Regel eine sogenannte passivierende Nachspülung, auch Nachpassivierung genannt. Hierfür sind chromsäurehaltige Behandlungsbäder noch weit verbreitet. Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes besteht jedoch die Tendenz, diese chromhaltigen Passivierbäder durch chromfreie Behandlungsbäder zu ersetzen. Hierfür sind beispielsweise organisch-reaktive Badlösungen mit kom-

plexierend wirkenden substituierten Poly(vinylphenolen) bekannt. Beispielsweise sind derartige Verbindungen in der DE-C-31 46 265 beschrieben. Besonders wirkungsvolle Polymere dieser Art enthalten Aminsubstituenten und können durch eine Mannich-Reaktion von Poly(vinylphenolen) mit Aldehyden und organischen Aminen erhalten werden. Derartige Polymere sind beispielsweise beschrieben in EP-B-91 166, EP-B-319 016 und EP-B-319 017. Polymere dieser Art werden auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt, so daß der Inhalt der vorstehend genannten vier Dokumente ausdrücklich zum Inhalt der Offenbarung des vorliegenden Patentbegehrens gemacht wird. Weiterhin können die passivierenden Nachspüllösungen aminogruppenhaltige Polymere enthalten, bei denen die Amingruppe ohne Zwischenschaltung eines aromatischen Rings direkt an die Polymerkette gebunden ist. Derartige Polymere, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls verwendet werden können, sind in der DE-A-44 09 306 beschrieben.

In Verbindung mit einer passivierenden Nachspülung erfüllen die derzeit eingesetzten Niedrigzink-Phosphatierbäder die Korrosionsschutzanforderungen, die im Automobilbau gestellt werden. Diese Verfahrensfolge hat jedoch den Nachteil, daß die passivierende Nachspülung eine eigene Behandlungsstufe darstellt, die die Produktionszeit verlängert und die den Platzbedarf der Vorbehandlungslinie erhöht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Phosphatierlösung zur Verfügung zu stellen, die den Korrosionsschutzanforderungen der Automobilindustrie genügt und bei der die passivierende Nachspülung entfallen kann. Hierdurch verringert sich der Raumbedarf der Vorbehandlungslinie und gegebenenfalls die Produktionszeit.

Aus der Literatur ist bereits bekannt, Phosphatierlösungen Polyacrylsäuren zuzusetzen. Beispielsweise genannt sei der Artikel von J.I. Wragg, J.E. Chamberlain, L. Chann, H. W. White, T. Sugama, and S. Manalis: „Characterization of Polyacrylic Acid modified Zinc Phosphate Crystal Conversion Coatings“, Journal of Applied

Polymer Science, Vol. 50, 917-928 (1993). Hierbei wurden jedoch modellartige Zinkphosphatierlösungen untersucht, die sich deutlich von den derzeit in der Praxis eingesetzten unterscheiden: Sie enthalten höhere Gehalte an Zink, andererseits fehlt das verbreitet eingesetzte Mangan sowie in der Regel die derzeit verwendeten Beschleuniger. Sie sind daher kein Vorbild für die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Niedrigzink-Phosphatierlösungen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl und/oder aus Aluminium, bei dem man die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen für eine Zeit zwischen 3 Sekunden und 8 Minuten mit einer zinkhaltigen Phosphatierlösung in Berührung bringt, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung

0,2 bis 3 g/l Zinkionen

3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO_4 ,

0,001 bis 4 g/l Manganionen,

0,001 bis 0,5 g/l eines oder mehrere Polymere ausgewählt aus Polyethern, Polycarboxylaten, polymeren Phosphonsäuren, polymeren Phosphinocarbonsäuren und stickstoffhaltigen organischen Polymeren

und

einen oder mehrere Beschleuniger ausgewählt aus

0,3 bis 4 g/l Chlorationen,

0,01 bis 0,2 g/l Nitritionen,

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,

0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,

0,005 bis 0,15 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,

0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,

0,1 bis 10 g/l eines reduzierenden Zuckers enthält.

Die Zink-Konzentration liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 0,3 und etwa 2 g/l und insbesondere zwischen etwa 0,8 und etwa 1,6 g/l. Zinkgehalte oberhalb 1,6 g/l, beispielsweise zwischen 2 und 3 g/l bringen für das Verfahren nur noch geringe Vorteile, können aber andererseits den Schlammanfall im Phosphatierbad erhöhen. Derartige Zinkgehalte können sich in einem arbeitenden Phosphatierbad einstellen, wenn bei der Phosphatierung verzinkter Oberflächen durch den Beizabtrag zusätzliches Zink in das Phosphatierbad gelangt. Nickel- und/oder Cobaltionen im Konzentrationsbereich von jeweils etwa 1 bis etwa 50 mg/l für Nickel und etwa 5 bis etwa 100 mg/l für Cobalt verbessern in Verbindung mit einem möglichst geringem Nitratgehalt von nicht mehr als etwa 0,5 g/l Korrosionsschutz und Lackhaftung gegenüber Phosphatierbädern, die kein Nickel oder Cobalt enthalten oder die einen Nitratgehalt von mehr als 0,5 g/l aufweisen. Hierdurch wird ein günstiger Kompromiß zwischen der Leistung der Phosphatierbäder einerseits und den Anforderungen an die abwassertechnische Behandlung der Spülwässer andererseits erreicht.

Bei schwermetallreduzierten Phosphatierbädern kann der Mangangehalt im Bereich von etwa 0,001 bis etwa 0,2 g/l liegen. Ansonsten sind Mangangehalte von etwa 0,5 bis etwa 1,5 g/l üblich.

Aus der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 195 00 927.4 ist bekannt, daß Lithiumionen im Mengenbereich von etwa 0,2 bis etwa 1,5 g/l den mit Zinkphosphatierbädern erreichbaren Korrosionsschutz verbessern. Lithiumgehalte im Mengenbereich von 0,2 bis etwa 1,5 g/l und insbesondere von etwa 0,4 bis etwa 1 g/l wirken sich auch bei dem erfindungsgemäßen Phosphatiervorgang mit integrierter Nachpassivierung günstig auf den erreichten Korrosionsschutz aus.

Außer den vorstehend genannten Kationen, die in die Phosphatschicht mit eingebaut werden oder die zumindest das Kristallwachstum der Phosphatschicht positiv beeinflussen, enthalten die Phosphatierbäder in der Regel Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumionen zur Einstellung der freien Säure. Der Begriff der freien Säure ist dem Fachmann auf dem Phosphatiergebiet geläufig. Die in dieser Schrift gewählte Bestimmungsmethode der freien Säure sowie der Gesamtsäure wird im Beispielteil angegeben. Freie Säure und Gesamtsäure stellen einen wichtigen Regelungsparameter für Phosphatierbäder dar, da sie einen großen Einfluß auf das Schichtgewicht haben. Werte der freien Säure zwischen 0 und 1,5 Punkten bei Teilephosphatierung, bei Bandphosphatierung bis zu 2,5 Punkten und der Gesamtsäure zwischen etwa 15 und etwa 30 Punkten liegen im technisch üblichen Bereich und sind im Rahmen dieser Erfindung geeignet.

Bei Phosphatierbädern, die für unterschiedliche Substrate geeignet sein sollen, ist es üblich geworden, freies und/oder komplexgebundenes Fluorid in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 1 g/l freies Fluorid zuzusetzen. Die Anwesenheit solcher Fluoridmengen ist auch für die erfindungsgemäßen Phosphatierbäder von Vorteil. Bei Abwesenheit von Fluorid soll der Aluminiumgehalt des Bades 3 mg/l nicht überschreiten. Bei Gegenwart von Fluorid werden infolge der Komplexbildung höhere Al-Gehalte toleriert, sofern die Konzentration des nicht komplexierten Al 3 mg/l nicht übersteigt. Die Verwendung fluoridhaltiger Bäder ist daher vorteilhaft, wenn die zu phosphatierenden Oberflächen zumindest teilweise aus Aluminium bestehen oder Aluminium enthalten. In diesen Fällen ist es günstig, kein komplexgebundenes, sondern nur freies Fluorid, vorzugsweise in Konzentrationen im Bereich 0,5 bis 1,0 g/l, einzusetzen.

Für die Phosphatierung von Zinkoberflächen wäre es nicht zwingend erforderlich, daß die Phosphatierbäder sogenannte Beschleuniger enthalten. Für die Phosphatierung von Stahloberflächen ist es jedoch erforderlich, daß die Phosphatierlösung ei-

nen oder mehrere Beschleuniger enthält. Solche Beschleuniger sind im Stand der Technik als Komponenten von Zinkphosphatierbädern geläufig. Hierunter werden Substanzen verstanden, die den durch den Beizangriff der Säure an der Metalloberfläche entstehenden Wasserstoff dadurch chemisch binden, daß sie selbst reduziert werden. Oxidierend wirkende Beschleuniger haben weiterhin den Effekt, durch den Beizangriff auf Stahloberflächen freigesetzte Eisen(II)-Ionen zur dreiwertigen Stufe zu oxidieren, so daß sie als Eisen(III)-Phosphat ausfallen können.

Die erfindungsgemäßen Phosphatierbäder können als Beschleuniger eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthalten:

- 0,3 bis 4 g/l Chlorationen,
- 0,01 bis 0,2 g/l Nitritionen,
- 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
- 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
- 0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
- 0,005 bis 0,15 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
- 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
- 0,1 bis 10 g/l eines reduzierenden Zuckers

Bei der Phosphatierung von verzinktem Stahl ist es erforderlich, daß die Phosphatierlösung möglichst wenig Nitrat enthält. Nitratkonzentrationen von 0,5 g/l sollten nicht überschritten werden, da bei höheren Nitratkonzentrationen die Gefahr einer sogenannten "Stippenbildung" besteht. Hiermit sind weiße, kraterartige Fehlstellen in der Phosphatschicht gemeint. Außerdem wird die Lackhaftung auf verzinkten Oberflächen beeinträchtigt.

Die Verwendung von Nitrit als Beschleuniger führt insbesondere auf Stahloberflächen zu technisch befriedigenden Ergebnissen. Aus Gründen der Arbeitssicherheit (Gefahr der Entwicklung nitroser Gase) ist es jedoch em-

pfehlenswert, auf Nitrit als Beschleuniger zu verzichten. Für die Phosphatierung verzinkter Oberflächen ist dies auch aus technischen Gründen ratsam, da sich aus Nitrit Nitrat bilden kann, was, wie vorstehend erläutert, zum Problem der Stippenbildung und zu verringerter Lackhaftung auf Zink führen kann.

Aus Gründen der Umweltfreundlichkeit ist Wasserstoffperoxid, aus den technischen Gründen der vereinfachten Formulierungsmöglichkeiten für Nachdosierlösungen ist Hydroxylamin als Beschleuniger besonders bevorzugt. Die gemeinsame Verwendung dieser beiden Beschleuniger ist jedoch nicht ratsam, da Hydroxylamin von Wasserstoffperoxid zersetzt wird. Setzt man Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form als Beschleuniger ein, so sind Konzentrationen von 0,005 bis 0,02 g/l Wasserstoffperoxid besonders bevorzugt. Dabei kann das Wasserstoffperoxid der Phosphatierlösung als solches zugegeben werden. Es ist jedoch auch möglich, Wasserstoffperoxid in gebundener Form als Verbindungen einzusetzen, die im Phosphatierbad durch Hydrolysereaktionen Wasserstoffperoxid liefern. Beispiele solcher Verbindungen sind Persalze wie Perborate, Percarbonate, Peroxosulfate oder Peroxodisulfate. Als weitere Quellen für Wasserstoffperoxid kommen ionische Peroxide wie beispielsweise Alkalimetallperoxide in Betracht. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß bei der Phosphatierung im Tauchverfahren eine Kombination aus Chlorationen und Wasserstoffperoxid eingesetzt wird. In dieser Ausführungsform kann die Konzentration an Chlorat beispielsweise im Bereich von 2 bis 4 g/l, die Konzentration von Wasserstoffperoxid im Bereich von 10 bis 50 ppm liegen.

Die Verwendung reduzierender Zucker als Beschleuniger ist aus der US-A-5 378 292 bekannt. Sie können im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Mengen zwischen etwa 0,01 und etwa 10 g/l, bevorzugt in Mengen zwischen etwa 0,5 und etwa 2,5 g/l eingesetzt werden. Beispiele derartiger Zucker sind Galaktose, Mannose und insbesondere Glucose (Dextrose).

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, als Beschleuniger Hydroxylamin zu verwenden. Hydroxylamin kann als freie Base, als Hydroxylaminkomplex, als Oxim, das ein Kondensationsprodukt von Hydroxylamin mit einem Keton darstellt, oder in Form von Hydroxylammoniumsalzen eingesetzt werden. Fügt man freies Hydroxylamin dem Phosphatierbad oder einem Phosphatierbad-Konzentrat zu, wird es aufgrund des sauren Charakters dieser Lösungen weitgehend als Hydroxylammonium-Kation vorliegen. Bei einer Verwendung als Hydroxylammonium-Salz sind die Sulfate sowie die Phosphate besonders geeignet. Im Falle der Phosphate sind aufgrund der besseren Löslichkeit die sauren Salze bevorzugt. Hydroxylamin oder seine Verbindungen werden dem Phosphatierbad in solchen Mengen zugesetzt, daß die rechnerische Konzentration des freien Hydroxylamins zwischen 0,1 und 10 g/l, vorzugsweise zwischen 0,3 und 5 g/l liegt. Dabei ist es bevorzugt, daß die Phosphatierbäder als einzigen Beschleuniger Hydroxylamin, allenfalls zusammen mit maximal 0,5 g/l Nitrat, enthalten. Demnach werden in einer bevorzugten Ausführungsform Phosphatierbäder eingesetzt, die keine der sonstigen bekannten Beschleuniger wie beispielsweise Nitrit, Oxoanionen von Halogenen, Peroxide oder Nitrobenzolsulfonat enthalten. Als positiver Nebeneffekt verringern Hydroxylamin-Konzentrationen oberhalb von etwa 1,5 g/l die Gefahr einer Rostbildung an ungenügend umfluteten Stellen der zu phosphatierenden Bauteile.

Bei der Anwendung des Phosphatiervorgangs auf Stahloberflächen geht Eisen in Form von Eisen(II)-Ionen in Lösung. Falls die erfindungsgemäßen Phosphatierbäder keine Substanzen enthalten, die gegenüber Eisen(II) oxidierend wirken, geht das zweiwertige Eisen lediglich in Folge von Luftoxidation in den dreiwertigen Zustand über, so daß es als Eisen(III)-Phosphat ausfallen kann. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung von Hydroxylamin der Fall. Daher können sich in den Phosphatierbädern Eisen(II)-Gehalte aufbauen, die deutlich über den Gehalten liegen, die Oxidationsmittel-haltige Bäder enthalten. In diesem Sinne sind Eisen(II)-

Konzentrationen bis zu 50 ppm normal, wobei kurzfristig im Produktionsablauf auch Werte bis zu 500 ppm auftreten können. Für das erfindungsgemäße Phosphatierverfahren sind solche Eisen(II)-Konzentrationen nicht schädlich. Bei Ansatz in hartem Wasser können die Phosphatierbäder weiterhin die Härtebildner-Kationen Mg(II) und Ca(II) in einer Gesamtkonzentration von bis zu 7 mmol/l enthalten. Mg(II) oder Ca(II) können dem Phosphatierbad auch in Mengen bis zu 2,5 g/l zugesetzt werden.

Das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen in den Phosphatierbädern kann in weiten Grenzen schwanken, sofern es im Bereich zwischen 3,7 und 30 liegt. Ein Gewichtsverhältnis zwischen 10 und 20 ist besonders bevorzugt. Für die Angabe der Phosphatkonzentration wird der gesamte Phosphorgehalt des Phosphatierbades als in Form von Phosphationen PO_4^{3-} vorliegend angesehen. Demnach wird bei der Berechnung des Mengenverhältnisses die bekannte Tatsache außer acht gelassen, daß bei den pH-Werten der Phosphatierbäder, die üblicherweise im Bereich von etwa 3 bis etwa 3,6 liegen, nur ein sehr geringer Teil des Phosphats tatsächlich in Form der dreifach negativ geladenen Anionen vorliegt. Bei diesen pH-Werten ist vielmehr zu erwarten, daß das Phosphat vornehmlich als einfach negativ geladenes Dihydrogenphosphat-Anion vorliegt, zusammen mit geringeren Mengen an undissoziierter Phosphorsäure und an zweifach negativ geladenen Hydrogenphosphat-Anionen.

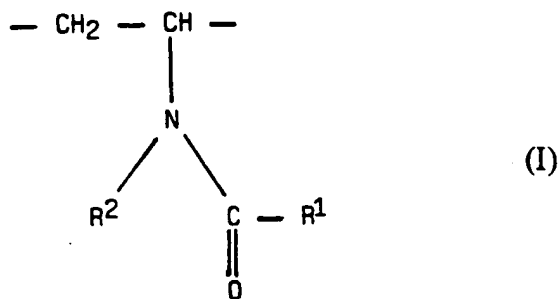
Die erfindungsgemäß einzusetzenden organischen Polymere weisen vorzugsweise Molmassen (bestimmbar beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie) im Bereich von etwa 500 bis etwa 50.000, insbesondere von etwa 800 bis etwa 20.000 auf.

Vorzugsweise enthalten die Phosphatierbäder die organischen Polymere in einer Konzentration zwischen etwa 0,01 und etwa 0,1 g/l. Bei geringeren Konzentrationen

tritt der erwünschte passivierende Effekt zunehmend weniger ein. Höhere Konzentrationen steigern den Effekt nicht mehr wesentlich und werden daher zunehmend unwirtschaftlich.

Die im Sinne der Erfindung verwendbaren Polymere können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Gemeinsam ist ihnen jedoch, daß sie entweder in der Polymerkette oder in Seitengruppen Sauerstoffatome und/oder Stickstoffatome tragen. Die einfachsten Polymere dieser Art sind Polyalkylenglykole, beispielsweise Polyethylen- oder Polypropylenglykole, die vorzugsweise eine Molmasse im Bereich von 500 bis 10.000 aufweisen. Ebenfalls geeignet sind polymere Carbonsäuren wie beispielsweise Homo- oder Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure. Weiterhin geeignet sind polymere Phosphonsäuren oder polymere Phosphinocarbonsäuren. Beispielsweise genannt sei eine Polyphosphinocarbonsäure, die als Acrylsäure-Natriumhypophosphit-Copolymer aufgefaßt werden kann und als „Belclene® 500“ der FMC Corporation, Großbritannien, im Handel ist.

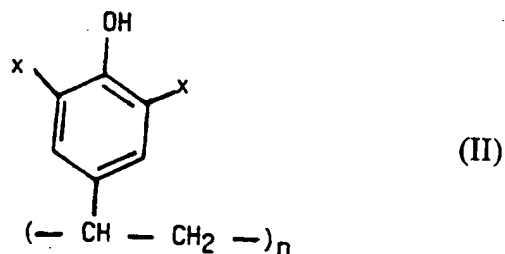
Weiterhin können die organischen Polymere ausgewählt sein aus aminogruppen enthaltenden Homo- oder Copolymer-Verbindungen, die Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I)



sowie deren Hydrolyseprodukte enthalten oder daraus bestehen, wobei R^1 und R^2 untereinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Amyl, n-Hexyl, Isohexyl oder Diclhexyl stehen können.

Eine ausführliche Liste von Polymeren dieser Art kann aus der DE-A-44 09 306 entnommen werden, deren Inhalt hiermit ausdrücklich zum Teil dieser Offenbarung gemacht wird. Spezielle Beispiele sind Hydrolyseprodukte von Homo- und Copolymeren des N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid und N-Vinyl-N-Methylpropionamid, wobei N-Vinylformamid als sehr leicht hydrolysierbar bevorzugt ist. Als Comonomere kommen monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atome sowie die wasserlöslichen Salze dieser Monomere in Betracht.

Weiterhin können die organischen Polymere ausgewählt sein aus Poly-4-vinylphenolverbindungen der allgemeinen Formel (II),



wobei

n eine Zahl zwischen 5 und 100 ist,

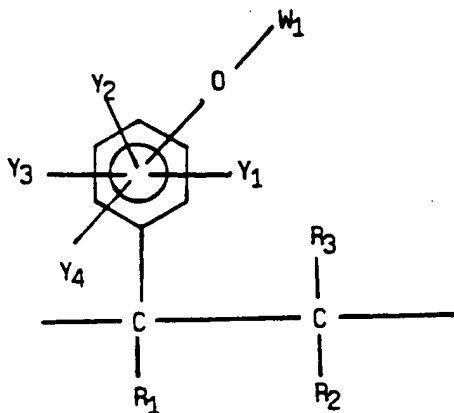
x unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder CRR_1OH -Gruppen sind, in der R und R_1 Wasserstoff, aliphatische und/oder aromatische Reste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind.

Als getrennte Nachspüllösungen sind diese Polymere in der DE-C-31 46 265 beschrieben. Gemäß dieser Lehre sind insbesondere solche Poly-4-

Vinylphenolverbindungen geeignet, bei denen wenigstens 1 $x = \text{CH}_2\text{OH}$ ist. Ein Verfahren zu ihrer Herstellung ist in dem genannten Dokument angegeben.

Besonders bevorzugt werden organische Polymere eingesetzt, die ausgewählt sind aus aminogruppen enthaltenden Homo- oder Copolymer-Verbindungen, umfassend wenigstens ein Polymer, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus a), b), c) oder d), worin:

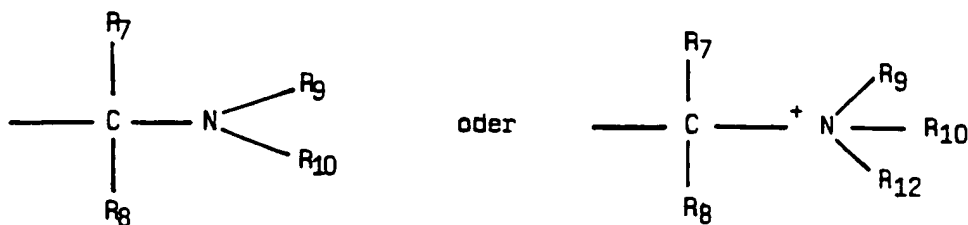
a) ein Polymermaterial umfaßt, das wenigstens eine Einheit der Formel:



hat, worin:

R_1 bis R_3 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen;

Y_1 bis Y_4 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden bestehend aus Wasserstoff, $-CR_{11}R_5OR_6$, $-CH_2Cl$ oder einer Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Z:



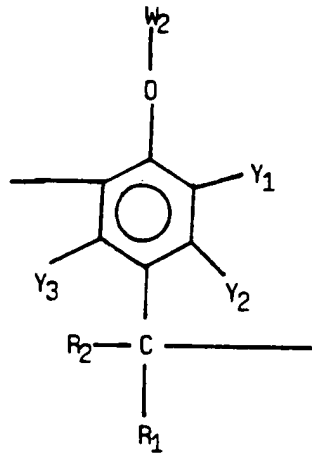
ist, jedoch wenigstens eine Fraktion des Y_1 , Y_2 , Y_3 oder Y_4 der Homo- oder Copolymer-Verbindung oder -material Z sein muß: R_5 bis R_{12} unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkyl-, Ary-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Phosphoalkylgruppe; R_{12} kann auch $-O^{(-1)}$ oder $-OH$ sein;

W_1 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Wasserstoff, einer Acyl-, einer Acetyl-, einer Benzoylgruppe; 3-Allyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-Benzoyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-Butoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkyloxy-2-hydroxy-propyl; 2-Hydroxyoctyl; 2-Hydroxyalkyl; 2-Hydroxy-2-phenylethyl; 2-Hydroxy-2-alkyl-phenylethyl; Benzyl; Methyl; Ethyl; Propyl; Alkyl; Allyl; Alkylbenzyl; Haloalkyl; Haloalkenyl; 2-Chlorpropenyl; Natrium; Kalium; Tetraarylammonium; Tetraalkylammonium; Tetraalkylphosphonium; Tetr-

aarylphosphonium oder ein Kondensationsprodukt des Ethylenoxids, Propylenoxids oder einer Mischung oder eines Copolymer derselben;

b) umfaßt:

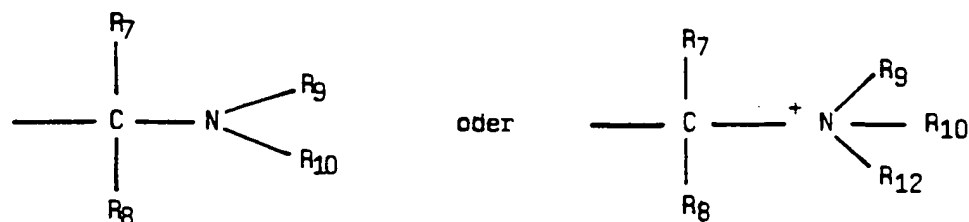
ein Polymermaterial mit wenigstens einer Einheit der Formel:



worin:

R_1 bis R_2 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen;

Y_1 bis Y_3 unabhängig für jeder der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden bestehend aus Wasserstoff, $-CR_4R_5OR_6$, $-CH_2Cl$ oder einer Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Z:

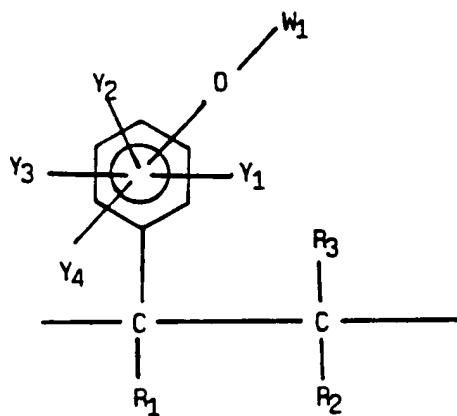


ist, jedoch wenigstens eine Fraktion des Y_1 , Y_2 oder Y_3 der Endverbindung Z sein muß; R_4 bis R_{12} unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Phosphoalkylgruppe; R_{12} kann auch $-O^{(-1)}$ oder $-OH$ sein;

W_2 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Wasserstoff, einer Acyl-, einer Acetyl-, einer Benzoylgruppe; 3-Allyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-Benzoyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-Alkylbenzyloxy-2-hydroxy-propyl-; 3-Phenoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkylphenoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Butoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkyloxy-2-hydroxy-propyl; 2-Hydroxyoctyl-; 2-Hydroxylalkyl-; 2-Hydroxy-2-phenylethyl-; 2-Hydroxy-2-alkyl-phenylethyl-; Benzyl-; Methyl-; Ethyl-; Propyl-; Alkyl-; Allyl-; Alkylbenzyl-; Haloalkyl-; Haloalkenyl-; 2-Chlorpropenyl- oder ein Kondensationsprodukt des Ethylenoxids, Propylenoxids oder einer Mischung derselben;

c) umfaßt:

ein Copolymer-Material, worin wenigstens ein Teil des Copolymers die Struktur



hat und wenigstens eine Fraktion des genannten Teils mit einem oder mehreren Mo-

nomeren polymerisiert ist, die unabhängig für jede Einheit ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylacetat, Vinylmethylketon, Isopropenylmethylketon, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, n-Amylmethacrylat, Styrol, m-Bromstyrol, p-Bromstyrol, Pyridin, Diallyldimethylammonium-Salze, 1,3-Butadien, n-Butylacrylat, tert.-Butylaminoethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, tert. Butylmethacrylat, n-Butylvinylether, tert.-Butylvinylether, m-Chlorstyrol, o-Chlorstyrol, p-Chlorstyrol, n-Decylmethacrylat, N,N-Diallylmelamin, N,N-Di-n-Butylacrylamid, Di-n-Butylitaconat, Di-n-Butylmaleat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylenglycol-Monovinylether, Diethylfumarat, Diethylitaconat, Diethylvinylphosphat, Vinylphosphonsäure, Diisobutylmaleat, Diisoproylitaconat, Diisopropylmaleat, Dimethylfumarat, Dimethylitaconat, Dimethylmaleat, Di-n-Nonylfumarat, Di-n-Nonylmaleat, Dioctylfumarat, Di-n-Octylitaconat, Di-n-Propylitaconat, N-Dodecylvinylether, saures Ethylfumarat, saures Ethylmaleat, Ethylacrylat, Ethylcinnamat, N-Ethylmethacrylamid, Ethylmethacrylat, Ethylvinylether, 5-Ethyl-2-vinylpyridin, 5-Ethyl-2-vinylpyridin-1-oxid, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Isobutylvinylether, Isopren, Isoproylmethacrylat, Isoproylvinylether, Itaconsäure, Laurylmethacrylat, Methacrylamid, Methacrylsäure, Methacrylnitril, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Isobutoxymethylacrylamid, N-Isobutoxymethylmethacrylamid, N-Alkyloxymethylacrylamid, N-Alkyloxymethylmethacrylamid, N-Vinylcaprolactam, Methylacrylat, N-Methylmethacrylamid, α -Methylstyrol, m-Methylstyrol, o-Methylstyrol, p-Methylstyrol, 2-Methyl-5-vinylpyridin, n-Propylmethacrylat, Natrium-p-styrolsulfonat, Stearylmethacrylat, Styrol, p-Styrolsulfonsäure, p-Styrolsulfonamid, Vinylbromid, 9-Vinylcarbazol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphtalin, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Vinylpyridin-N-oxid, 4-Vinylpyrimidin, N-Vinylpyrrolidon; und W₁, Y₁-Y₄ und R₁-R₃ wie unter a) beschrieben sind;

d) umfaßt ein Kondensationspolymer aus den polymeren Materialien a), b) oder c), wobei eine kondensierbare Form von a), b), c) oder eine Mischung derselben mit einer zweiten Verbindung kondensiert wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenolen, Tanninen, Novolak-Harzen, Lignin-Verbindungen, zusammen mit Aldehyden, Ketonen oder deren Mischungen, um ein Kondensationsharz-Produkt herzustellen, wobei das Kondensationsharz-Produkt durch Zugabe von „Z“ zu wenigstens einem Teil desselben, durch Reaktion des Harzproduktes mit 1) einem Aldehyd oder Keton 2) einem sekundären Amin dann weiter reagiert, unter Bildung eines Endaddukts, das mit einer Säure reagieren kann

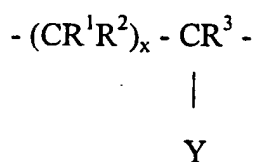
Verfahren zur Herstellung derartiger Polymere sind in den bereits genannten Druckschriften EP-B-319 016 und EP-B-319 017 beschrieben. Polymere dieser Art können bezogen werden von der Henkel Corporation, Parker Amchen Division, USA unter den Handelsnamen Parcolene® 95C, Deoxylyte® 90A, 95A, 95AT, 100NC und TD-1355-CW.

Dabei sind insbesondere solche Polymere bevorzugt, bei denen wenigstens eine Fraktion der Gruppen Z des organischen Polymers eine Polyhydroxyalkylamin-Funktionalität aufweist, die aus der Kondensation eines Amins oder von Amoniak mit einer Ketose oder Aldose stammt, die 3 bis 8 Kohlenstoff-Atome aufweist. Dabei können die Kondensationsprodukte erwünschtenfalls zum Amin reduziert worden sein.

Weitere Beispiele derartiger Polymere sind Kondensationsprodukte eines Polyvinylphenols mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd und mit einem sekundären organischen Amin. Vorzugsweise geht man dabei von Polyvinylphenolen mit einer Molmasse im Bereich von etwa 1.000 bis etwa 10.000 aus. Dabei sind insbesondere solche Kondensationsprodukte bevorzugt, bei denen das sekundäre organische Amin ausgewählt ist aus Methylethanolamin und N-Methylglucamin.

In den angegebenen Konzentrationsbereichen sind die organischen Polymere in den Phosphatierbädern stabil und führen nicht zu Ausfällungen. Sie zeigen auch keinen negativen Effekt auf die Schichtausbildung, führen also beispielsweise nicht zu Passivierungserscheinungen auf der Metalloberfläche, die das Wachstum der Phosphatkristalle behindern könnten.

Weiterhin können die organischen Polymere ausgewählt sein aus substituierten Polyalkylenderivaten mit den Baueinheiten

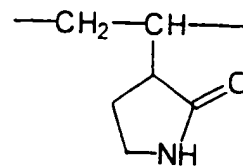
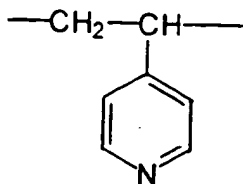
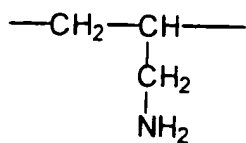


wobei R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Methyl- oder Ethylgruppe sein kann,

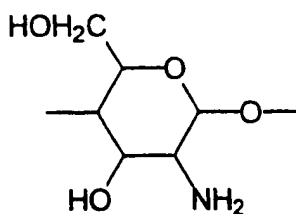
$x = 1, 2, 3$ oder 4 bedeutet und

Y einen Substituenten bedeutet, der mindestens ein Stickstoffatom enthält, das in einer Alkylamingruppe oder in einem ein- oder mehrkernigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus eingebaut ist.

Dabei sind solche Polymere bevorzugt, bei denen R^1 , R^2 , R^3 jeweils Wasserstoff bedeuten. Vorzugsweise gilt $x = 1$. Demgemäß sind Polymere besonders bevorzugt, die substituierte Polyethylene darstellen. Dabei sind organische Polymere besonders bevorzugt, die eine oder mehrere der folgenden Baueinheiten enthalten:



In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stellen die organischen Polymere aminogruppenhaltige polymere Zuckerderivate dar. Ein Beispiel hierfür sind Chitosane, die beispielsweise folgende Baugruppe enthalten können:



Für alle stickstoffhaltige organische Polymere gilt, daß bei den pH-Werten der Phosphatierlösung zumindest ein Teil der Stickstoffatome protoniert ist und daher eine positive Ladung trägt.

Phosphatierbäder werden üblicherweise in Form von wäßrigen Konzentraten vertrieben, die vor Ort durch Zugabe von Wasser auf die Anwendungskonzentrationen eingestellt werden. Aus Stabilitätsgründen können diese Konzentrate einen Überschuß an freier Phosphorsäure enthalten, so daß beim Verdünnen auf Badkonzentration der Wert der freien Säure zunächst zu hoch bzw. der pH-Wert zu niedrig liegt. Durch Zugabe von Alkalien wie Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Ammoniak wird der Wert der freien Säure auf den erwünschten Bereich abgesenkt. Weiterhin ist es bekannt, daß der Gehalt an freier Säure während des Gebrauchs der Phosphatierbäder durch den Verbrauch der schichtbildenden Kationen und gegebene

nenfalls durch Zersetzungsreaktionen des Beschleunigers mit der Zeit ansteigen kann. In diesen Fällen ist es erforderlich, den Wert der freien Säure durch Alkalienzugabe von Zeit zu Zeit auf den erwünschten Bereich wieder einzustellen. Dies bedeutet, daß die Gehalte der Phosphatierbäder an Alkalimetall- oder Ammoniumionen in weiten Grenzen schwanken können und im Laufe der Gebrauchsdauer der Phosphatierbäder durch das Abstumpfen der freien Säure tendenziell ansteigen. Das Gewichtsverhältnis von Alkalimetall- und/oder Ammoniumionen zu beispielsweise Zinkionen kann demnach bei frisch angesetzten Phosphatierbädern sehr niedrig liegen, beispielsweise $< 0,5$ sein und im Extremfall sogar 0 betragen, während es mit der Zeit durch Badpflegemaßnahmen üblicherweise ansteigt, so daß das Verhältnis > 1 werden und Werte bis zu 10 und größer annehmen kann. Niedrigzink-Phosphatierbäder erfordern in der Regel Zusätze von Alkalimetall- oder Ammoniumionen, um bei dem erwünschten Gewichtsverhältnis $\text{PO}_4^{3-} : \text{Zn} > 8$ die freie Säure auf den Sollwert-Bereich einstellen zu können. Analoge Betrachtungen lassen sich auch über die Mengenverhältnisse von Alkalimetall- und/oder Ammoniumionen zu anderen Badbestandteilen, beispielsweise zu Phosphationen, anstellen.

Bei Lithium-haltigen Phosphatierbädern vermeidet man vorzugsweise die Verwendung von Natriumverbindungen zum Einstellen der freien Säure, da durch zu hohe Natriumkonzentrationen die günstige Wirkung von Lithium auf den Korrosionsschutz unterdrückt wird. In diesem Falle verwendet man zur Einstellung der freien Säure vorzugsweise basische Lithiumverbindungen. Hilfsweise sind auch Kaliumverbindungen geeignet.

Prinzipiell ist es gleichgültig in welcher Form die schichtbildenden oder schichtbeeinflussenden Kationen in die Phosphatierbäder eingebracht werden. Nitrate sind jedoch zu vermeiden, um die bevorzugte Obergrenze des Nitratgehalts nicht zu überschreiten. Vorzugsweise setzt man die Metallionen in Form solcher Verbindungen ein, die keine Fremdionen in die Phosphatierlösung eintragen. Daher ist es am

günstigsten, die Metalle in Form ihrer Oxide oder ihrer Carbonate einzusetzen. Lithium kann auch als Sulfat eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Phosphatierbäder sind geeignet zur Phosphatierung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl sowie Aluminium-Magnesium-Legierungen. Der Begriff "Aluminium" schließt dabei die technisch üblichen Aluminiumlegierungen wie beispielsweise AlMg0,5Si1,4 mit ein. Die genannten Materialien können - wie es im Automobilbau zunehmend üblich wird - auch nebeneinander vorliegen.

Dabei können Teile der Karosserie auch aus bereits vorbehandeltem Material bestehen, wie es beispielsweise nach dem Bonazink^R-Verfahren entsteht. Hierbei wird das Grundmaterial zunächst chromatiert oder phosphatiert und anschließend mit einem organischen Harz beschichtet. Das erfindungsgemäße Phosphatierv Verfahren führt dann zu einer Phosphatierung an Schadstellen dieser Vorbehandlungsschicht oder an unbehandelten Rückseiten.

Das Verfahren ist für die Anwendung im Tauch-, Spritz- oder Spritz/Tauchverfahren geeignet. Es kann insbesondere im Automobilbau eingesetzt werden, wo Behandlungszeiten zwischen 1 und 8 Minuten, insbesondere 2 bis 5 Minuten, üblich sind. Der Einsatz bei der Bandphosphatierung im Stahlwerk, wobei die Behandlungszeiten zwischen 3 und 12 Sekunden liegen, ist jedoch ebenfalls möglich. Bei der Verwendung in Bandphosphatierv Verfahren ist es empfehlenswert, die Badkonzentrationen jeweils in der oberen Hälfte der erfindungsgemäß bevorzugten Bereiche einzustellen. Beispielsweise kann der Zinkgehalt im Bereich von 1,5 bis 2,5 g/l und der Gehalt von freier Säure im Bereich von 1,5 bis 2,5 Punkten liegen. Als Substrat für die Bandphosphatierung eignet sich besonders verzinkter Stahl, insbesondere elektrolytisch verzinkter Stahl.

Wie bei anderen Phosphatierbädern des Standes der Technik ebenfalls üblich, liegen die geeigneten Badtemperaturen unabhängig vom Anwendungsgebiet zwischen 30 und 70 °C, wobei der Temperaturbereich zwischen 45 und 60 °C bevorzugt wird.

Das erfindungsgemäße Phosphatierv Verfahren ist insbesondere zur Behandlung der genannten Metalloberflächen vor einer Lackierung, beispielsweise vor einer kathodischen Elektrotauchlackierung gedacht, wie sie im Automobilbau üblich ist. Es eignet sich weiterhin als Vorbehandlung vor einer Pulverlackierung, wie sie beispielsweise für Haushaltsgeräte eingesetzt wird. Das Phosphatierv Verfahren ist als Teilschritt der technisch üblichen Vorbehandlungskette zu sehen. In dieser Kette sind der Phosphatierung üblicherweise die Schritte Reinigen/Entfetten, Zwischenspülen und Aktivieren vorgeschaltet, wobei die Aktivierung üblicherweise mit Titanphosphat-haltigen Aktivierungsmitteln erfolgt.

Ausführungsbeispiele

Die erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren sowie Vergleichsverfahren wurden an Stahlblechen ST 1405, wie sie im Automobilbau Verwendung finden, überprüft. Dabei wurde folgender, in der Karosseriefertigung üblicher, Verfahrensgang als Tauchverfahren ausgeführt:

1. Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline^R 1501, Henkel KGaA), Ansatz 2 % in Stadtwasser, 55 °C, 4 Minuten.
2. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
3. Aktivieren mit einem Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel (Fixodine^R 950, Henkel KGaA), Ansatz 0,1 % in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
4. Phosphatieren mit Phosphatierbädern mit folgender Zusammensetzung:
1,0 g/l Zn^{2+}
1,0 g/l Mn^{2+}
0,1 g/l Fe^{2+}
14 g/l PO_4^{3-}
0,95 g/l SiF_6^{2-}
0,2 g/l F^-
1,7 g/l $(\text{NH}_3\text{OH})_2 \text{SO}_4$
Polymer gemäß Tabelle.

Außer den genannten Kationen enthielten die nitratfreien Phosphatierbäder erforderlichenfalls Natriumionen zum Einstellen der freien Säure.

Die Punktzahl der freien Säure betrug 0,9, der Gesamtsäure 23; der pH-Wert 3,35. Unter Punktzahl der freien Säure wird der Verbrauch in ml an 0,1-

normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung bis zu einem pH-Wert von 3,6 zu titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,2 an.

5. Spülen mit vollentsalztem Wasser.
6. Trockenblasen mit Preßluft

Die flächenbezogene Masse ("Schichtgewicht") wurde durch Ablösen in 5 %-iger Chromsäurelösung bestimmt gemäß DIN 50942. Sie ist in der Tabelle angegeben.

Die phosphatierten Prüfbleche wurden mit einem kathodischen Tauchlack der Firma BASF (FT 85-7042) beschichtet. Die Korrosionsschutzwirkung wurde in einem Wechselklimatetest nach VDA 621-415 über 9 Runden getestet. Als Ergebnis ist die Lackunterwanderung am Ritz (halbe Ritzbreite) in die Tabelle aufgenommen.

Tabelle: Phosphatierbäder und Phosphatiererergebnisse

Nr.	Polymer (Konzentration)	Schichtgewicht (g/m ²)	Lackunterwanderung (U/2, mm)
Vergl. 1	ohne	3,7	1,9
Beisp. 1	Polyethylenglykol Molmasse 1000, 10 ppm	3,2	1,7
Beisp. 2	wie Beisp. 1, 50 ppm	3,9	1,5
Beisp. 3	TD-1355-CW 3000 ^{*)} 10 ppm	3,5	1,5
Beisp. 4	wie Beisp. 3, 50 ppm	3,8	1,3
Beisp. 5	TD-1355-CW 8600 ^{*)} 10 ppm	3,7	1,4
Beisp. 6	wie Beisp. 5, 50 ppm	3,2	1,1

- *) Mannich-Reaktionsprodukt von Polyvinylphenol (Molmasse 3000, bestimmt mit Gelpermeationschromatographie) mit Paraformaldehyd und Glucamin (Parker Amchen, USA)
- **) wie oben, Molmasse des Polyvinylphenols: 8600.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und/oder aus Aluminium-Magnesium-Legierungen, bei dem man die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen für eine Zeit zwischen 3 Sekunden und 8 Minuten mit einer zinkhaltigen Phosphatierlösung in Berührung bringt, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung

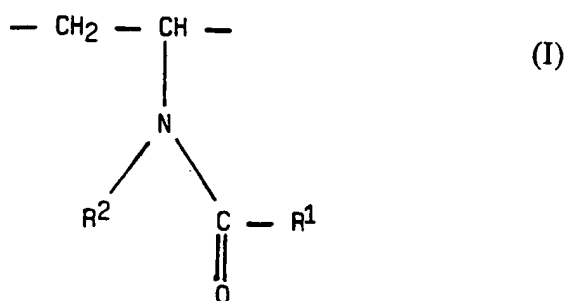
0,2 bis 3 g/l Zinkionen
3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO_4 ,
0,001 bis 4 g/l Manganionen,
0,001 bis 0,5 g/l eines oder mehrere Polymere ausgewählt aus Polyethern, Polycarboxylaten, polymeren Phosphonsäuren, polymeren Phosphinocarbonsäuren und stickstoffhaltigen organischen Polymeren
und
einen oder mehrere Beschleuniger ausgewählt aus
0,3 bis 4 g/l Chlorationen,
0,01 bis 0,2 g/l Nitritionen,
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
0,005 bis 0,15 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
0,1 bis 10 g/l eines reduzierenden Zuckers
enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich 1 bis 50 mg/l Nickelionen und/oder 5 bis 100 mg/l Cobaltionen

enthält.

3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich 0,2 bis 1,5 g/l Lithiumionen enthält.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich Fluorid in Mengen von bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 1 g/l freies Fluorid, jeweils gerechnet als F⁻, enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung als Beschleuniger 5 bis 150 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung als Beschleuniger 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form enthält.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung nicht mehr als 0,5 g/l Nitrat enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung die organischen Polymere in einer Konzentration zwischen 0,01 und 0,1 g/l enthält.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere Polyalkylenglykole mit einer Molmasse

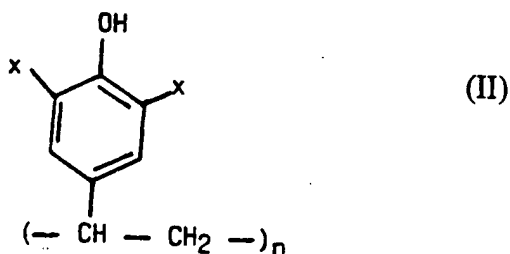
im Bereich von 500 bis 10.000 darstellen.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere ausgewählt sind aus aminogruppen enthaltenden Homo- oder Copolymer-Verbindungen, die Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I)



sowie deren Hydrolyseprodukte enthalten oder daraus bestehen, wobei R^1 und R^2 untereinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen können.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere ausgewählt sind aus Poly-4-vinylphenolverbindungen der allgemeinen Formel (II),



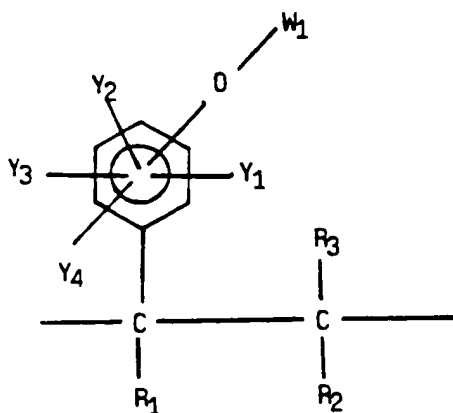
wobei

n eine Zahl zwischen 5 und 100 ist,

x unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder CRR_1OH -Gruppen sind, in der R und R_1 Wasserstoff, aliphatische und/oder aromatische Reste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere ausgewählt sind aus aminogruppen enthaltenden Homo- oder Copolymer-Verbindungen, umfassend wenigstens ein Polymer, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus a), b), c) oder d), worin:

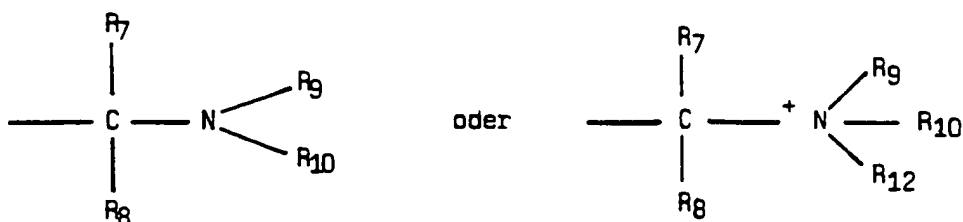
a) ein Polymaterial umfaßt, das wenigstens eine Einheit der Formel:



hat, worin:

R_1 bis R_3 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen;

Y_1 bis Y_4 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden bestehend aus Wasserstoff, $-\text{CR}_{11}\text{R}_5\text{OR}_6$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$ oder einer Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Z:



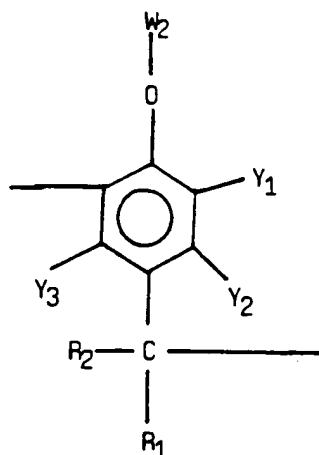
ist, jedoch wenigstens eine Fraktion des Y_1 , Y_2 , Y_3 oder Y_4 der Homo- oder Copolymer-Verbindung oder -material Z sein muß: R_5 bis R_{12} unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkyl-, Ary-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Phosphoalkylgruppe;

R_{12} kann auch $-O^{(-1)}$ oder $-OH$ sein;

W_1 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Wasserstoff, einer Acyl-, einer Acetyl-, einer Benzoylgruppe; 3-Allyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-Benzoyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-Butoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkyloxy-2-hydroxy-propyl; 2-Hydroxyoctyl; 2-Hydroxyalkyl; 2-Hydroxy-2-phenylethyl; 2-Hydroxy-2-alkyl-phenylethyl; Benzyl; Methyl; Ethyl; Propyl; Alkyl; Allyl; Alkylbenzyl; Haloalkyl; Haloalkenyl; 2-Chlorpropenyl; Natrium; Kalium; Tetraarylammonium; Tetraalkylammonium; Tetraalkylphosphonium; Tetraarylphosphonium oder ein Kondensationsprodukt des Ethylenoxids, Propylenoxids oder einer Mischung oder eines Copolymer derselben;

b) umfaßt:

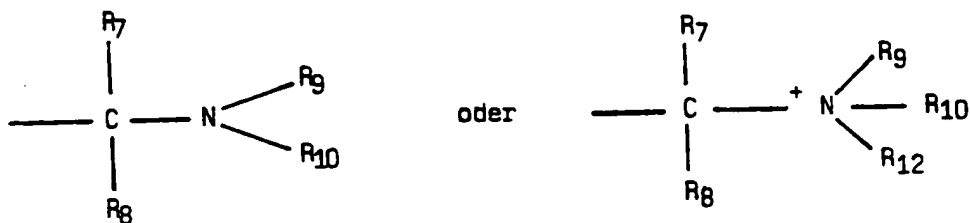
ein Polymermaterial mit wenigstens einer Einheit der Formel:



worin:

R_1 bis R_2 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen;

Y_1 bis Y_3 unabhängig für jeder der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden bestehend aus Wasserstoff, $-CR_4R_5OR_6$, $-CH_2Cl$ oder einer Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Z:



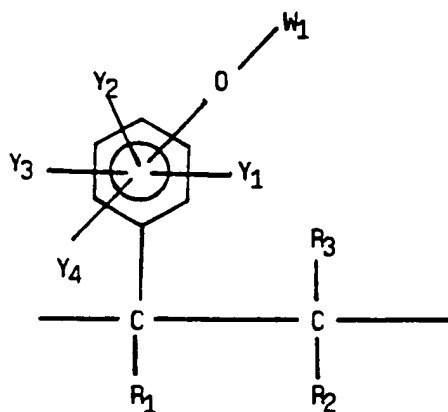
ist, jedoch wenigstens eine Fraktion des Y_1 , Y_2 oder Y_3 der Endverbindung Z sein muß; R_4 bis R_{12} unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Phosphoalkylgruppe; R_{12} kann auch $-O^{(-1)}$

oder -OH sein;

W_2 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Wasserstoff, einer Acyl-, einer Acetyl-, einer Benzoylgruppe; 3-Allyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-Benzoyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkylbenzyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-Phenoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkylphenoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Butoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkyloxy-2-hydroxy-propyl; 2-Hydroxyoctyl; 2-Hydroxylalkyl; 2-Hydroxy-2-phenylethyl; 2-Hydroxy-2-alkyl-phenylethyl; Benzyl-; Methyl-; Ethyl-; Propyl-; Alkyl-; Allyl-; Alkylbenzyl-; Haloalkyl-; Haloalkenyl-; 2-Chlorpropenyl- oder ein Kondensationsprodukt des Ethylenoxids, Propylenoxids oder einer Mischung derselben;

c) umfaßt:

ein Copolymer-Material, worin wenigstens ein Teil des Copolymers die Struktur

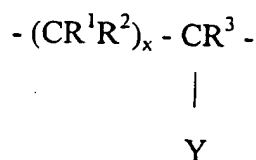


hat und wenigstens eine Fraktion des genannten Teils mit einem oder mehreren Monomeren polymerisiert ist, die unabhängig für jede Einheit ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylacetat, Vinylmethylketon, Isopropenylmethylketon,

Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, n-Amylmethacrylat, Styrol, m-Bromstyrol, p-Bromstyrol, Pyridin, Diallyldimethylammonium-Salze, 1,3-Butadien, n-Butylacrylat, tert.-Butylaminoethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, tert. Butylmethacrylat, n-Butylvinylether, tert.-Butylvinylether, m-Chlorstyrol, o-Chlorstyrol, p-Chlorstyrol, n-Decylmethacrylat, N,N-Diallylmelamin, N,N-Di-n-Butylacrylamid, Di-n-Butylitaconat, Di-n-Butylmaleat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylenglycol-Monovinylether, Diethylfumarat, Diethylitaconat, Diethylvinylphosphat, Vinylphosphonsäure, Diisobutylmaleat, Diisoproylitaconat, Diisopropylmaleat, Dimethylfumarat, Dimethylitaconat, Dimethylmaleat, Di-n-Nonylfumarat, Di-n-Nonylmaleat, Dioctylfumarat, Di-n-Octylitaconat, Di-n-Propylitaconat, N-Dodecylvinylether, saures Ethylfumarat, saures Ethylmaleat, Ethylacrylat, Ethylcinnamat, N-Ethylmethacrylamid, Ethylmethacrylat, Ethylvinylether, 5-Ethyl-2-vinylpyridin, 5-Ethyl-2-vinylpyridin-1-oxid, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Isobutylvinylether, Isopren, Isoproylmethacrylat, Isoproylvinylether, Itaconsäure, Laurylmethacrylat, Methacrylamid, Methacrylsäure, Methacrylnitril, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Isobutoxymethylacrylamid, N-Isobutoxymethylmethacrylamid, N-Alkyloxymethylacrylamid, N-Alkyloxymethylmethacrylamid, N-Vinylcaprolactam, Methylacrylat, N-Methylmethacrylamid, α -Methylstyrol, m-Methylstyrol, o-Methylstyrol, p-Methylstyrol, 2-Methyl-5-vinylpyridin, n-Propylmethacrylat, Natrium-p-styrolsulfonat, Stearylmetacrylat, Styrol, p-Styrolsulfonsäure, p-Styrolsulfonamid, Vinylbromid, 9-Vinylcarbazol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Vinylpyridin-N-oxid, 4-Vinylpyrimidin, N-Vinylpyrrolidon; und W_1 , Y_1 - Y_4 und R_1 - R_3 wie unter a) beschrieben sind;

d) umfaßt ein Kondensationspolymer aus den polymeren Materialien a), b) oder

- c), wobei eine kondensierbare Form von a), b), c) oder eine Mischung derselben mit einer zweiten Verbindung kondensiert wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenolen, Tanninen, Novolak-Harzen, Lignin-Verbindungen, zusammen mit Aldehyden, Ketonen oder deren Mischungen, um ein Kondensationsharz-Produkt herzustellen, wobei das Kondensationsharz-Produkt durch Zugabe von „Z“ zu wenigstens einem Teil desselben, durch Reaktion des Harzproduktes mit 1) einem Aldehyd oder Keton 2) einem sekundären Amin dann weiter reagiert, unter Bildung eines Endaddukts, das mit einer Säure reagieren kann.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Fraktion der Gruppen Z des organischen Polymers eine Polyhydroxyalkylamin-Funktionalität aufweist, die aus der Kondensation einesamins oder von Ammoniak mit einer Ketose oder Aldose stammt, die 3 bis 8 Kohlenstoff-Atome aufweist.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer ein Kondensationsprodukt eines Polyvinylphenols mit einer Molmasse im Bereich von 1000 bis 10.000 mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd und mit einem sekundären organischen Amin darstellt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das sekundäre organische Amin ausgewählt ist aus Methylethanolamin und N-Methylglucamin.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere ausgewählt sind aus substituierten Polyalkylenderivaten

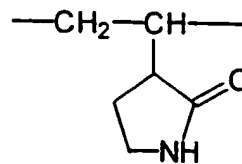
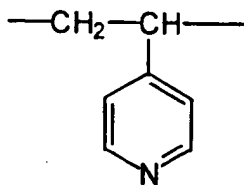
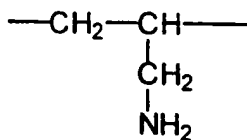


wobei R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Methyl- oder Ethylgruppe sein kann,

$x = 1, 2, 3$ oder 4 bedeutet und

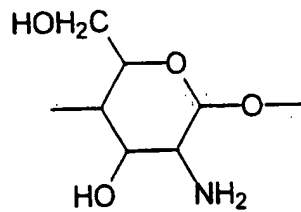
Y einen Substituenten bedeutet, der mindestens ein Stickstoffatom enthält, das in einer Alkylamingruppe oder in einem ein- oder mehrkernigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus eingebaut ist.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 , R^3 jeweils Wasserstoff bedeuten und daß $x = 1$ ist.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere eine oder mehrere der folgenden Baueinheiten enthalten:



19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere aminogruppenhaltige polymere Zuckerderivate darstellen.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die polymeren Zuckerderivate folgende Baugruppen enthalten:



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/L. 97/02552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C23C22/18 C23C22/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 695 817 A (ITB SRL) 7 February 1996 see page 13, line 1-25 see page 8, line 23	1,2,4,6, 8,9
Y	see page 13, line 1-25 ---	12,14,15
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 198 (C-0939), 13 May 1992 & JP 04 032576 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 4 February 1992, see abstract ---	1,8,9
X	JP 04 032 576 A (NISSHIN STEEL CO LTD) 4 February 1992 Originalpatent vorgehender Zusammenfassung see page 3, left-hand column --- -/--	1,8,9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 August 1997

Date of mailing of the international search report

03.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/L. 97/02552

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 385 806 A (NIPPON PAINT CO LTD) 5 September 1990 see claims 1-3; examples 1-6 ---	1,4,5,8
Y	EP 0 319 016 A (PARKER CHEMICAL CO) 7 June 1989 cited in the application see page 7, line 3-4; claims 1,4 ---	12,14,15
A	US 5 378 292 A (MILLER ROBERT W ET AL) 3 January 1995 see claim 20 ---	1
A	US 4 659 395 A (SUGAMA TOSHIFUMI ET AL) 21 April 1987 see claim 1; table 3 ---	1
A	EP 0 015 020 A (METALLGESELLSCHAFT AG ;PARKER STE CONTINENTALE (DE)) 3 September 1980 ---	
A	WO 95 28509 A (HENKEL CORP ;AOKI TOMOYUKI (JP); YOSHIDA MASAYUKI (JP)) 26 October 1995 ---	
P,X	WO 97 17480 A (HENKEL CORP ;CORMIER GERALD J (US); SIENKOWSKI MICHAEL L (US); PET) 15 May 1997 see table 3 ---	1,6-8
P,X	US 5 604 040 A (SUGAMA TOSHIFUMI) 18 February 1997 see claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/... 97/02552

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0695817 A	07-02-96	CN 1132801 A US 5597465 A	09-10-96 28-01-97
JP 04032576 A	04-02-92	NONE	
EP 0385806 A	05-09-90	JP 2228482 A JP 8019531 B DE 69012374 D US 5232523 A	11-09-90 28-02-96 20-10-94 03-08-93
EP 0319016 A	07-06-89	US 5039770 A AT 107670 T AU 2651688 A CA 1326728 A DE 3850358 D DE 3850358 T ES 2056094 T JP 2000608 A JP 2549160 B US 5298289 A US 5116912 A US 5266410 A	13-08-91 15-07-94 08-06-89 01-02-94 28-07-94 05-01-95 01-10-94 05-01-90 30-10-96 29-03-94 26-05-92 30-11-93
US 5378292 A	03-01-95	AU 1430395 A CA 2177844 A CN 1137297 A WO 9516805 A ZA 9409800 A	03-07-95 22-06-95 04-12-96 22-06-95 21-08-95
US 4659395 A	21-04-87	NONE	
EP 0015020 A	03-09-80	DE 2905535 A CA 1133362 A GB 2041987 A,B JP 1253920 C JP 55131176 A JP 59031593 B US 4264378 A	04-09-80 12-10-82 17-09-80 12-03-85 11-10-80 02-08-84 28-04-81
WO 9528509 A	26-10-95	JP 7278836 A	24-10-95

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/L 97/02552

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9528509 A		AU 2232995 A	10-11-95
		CA 2187795 A	26-10-95
		CN 1112166 A	22-11-95
		EP 0757725 A	12-02-97
		ZA 9503031 A	21-12-95
WO 9717480 A	15-05-97	AU 7473196 A	29-05-97
US 5604040 A	18-02-97	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/Lr 97/02552

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C22/18 C23C22/36

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 695 817 A (ITB SRL) 7. Februar 1996 siehe Seite 13, Zeile 1-25 siehe Seite 8, Zeile 23	1,2,4,6, 8,9
Y	siehe Seite 13, Zeile 1-25 ---	12,14,15
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 198 (C-0939), 13. Mai 1992 & JP 04 032576 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 4. Februar 1992, siehe Zusammenfassung ---	1,8,9
X	JP 04 032 576 A (NISSHIN STEEL CO LTD) 4. Februar 1992 Originalpatent vorgehender Zusammenfassung siehe Seite 3, linke Spalte ---	1,8,9
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Field C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. August 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03.09.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Torfs, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 97/02552

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 385 806 A (NIPPON PAINT CO LTD) 5.September 1990 siehe Ansprüche 1-3; Beispiele 1-6 ---	1,4,5,8
Y	EP 0 319 016 A (PARKER CHEMICAL CO) 7.Juni 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 7, Zeile 3-4; Ansprüche 1,4 ---	12,14,15
A	US 5 378 292 A (MILLER ROBERT W ET AL) 3.Januar 1995 siehe Anspruch 20 ---	1
A	US 4 659 395 A (SUGAMA TOSHIFUMI ET AL) 21.April 1987 siehe Anspruch 1; Tabelle 3 ---	1
A	EP 0 015 020 A (METALLGESELLSCHAFT AG ;PARKER STE CONTINENTALE (DE)) 3.September 1980 ---	
A	WO 95 28509 A (HENKEL CORP ;AOKI TOMOYUKI (JP); YOSHIDA MASAYUKI (JP)) 26.Oktober 1995 ---	
P,X	WO 97 17480 A (HENKEL CORP ;CORMIER GERALD J (US); SIENKOWSKI MICHAEL L (US); PET) 15.Mai 1997 siehe Tabelle 3 ---	1,6-8
P,X	US 5 604 040 A (SUGAMA TOSHIFUMI) 18.Februar 1997 siehe Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/Lr 97/02552

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0695817 A	07-02-96	CN 1132801 A US 5597465 A	09-10-96 28-01-97
JP 04032576 A	04-02-92	KEINE	
EP 0385806 A	05-09-90	JP 2228482 A JP 8019531 B DE 69012374 D US 5232523 A	11-09-90 28-02-96 20-10-94 03-08-93
EP 0319016 A	07-06-89	US 5039770 A AT 107670 T AU 2651688 A CA 1326728 A DE 3850358 D DE 3850358 T ES 2056094 T JP 2000608 A JP 2549160 B US 5298289 A US 5116912 A US 5266410 A	13-08-91 15-07-94 08-06-89 01-02-94 28-07-94 05-01-95 01-10-94 05-01-90 30-10-96 29-03-94 26-05-92 30-11-93
US 5378292 A	03-01-95	AU 1430395 A CA 2177844 A CN 1137297 A WO 9516805 A ZA 9409800 A	03-07-95 22-06-95 04-12-96 22-06-95 21-08-95
US 4659395 A	21-04-87	KEINE	
EP 0015020 A	03-09-80	DE 2905535 A CA 1133362 A GB 2041987 A,B JP 1253920 C JP 55131176 A JP 59031593 B US 4264378 A	04-09-80 12-10-82 17-09-80 12-03-85 11-10-80 02-08-84 28-04-81
WO 9528509 A	26-10-95	JP 7278836 A	24-10-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02552

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9528509 A		AU 2232995 A	10-11-95
		CA 2187795 A	26-10-95
		CN 1112166 A	22-11-95
		EP 0757725 A	12-02-97
		ZA 9503031 A	21-12-95
WO 9717480 A	15-05-97	AU 7473196 A	29-05-97
US 5604040 A	18-02-97	KEINE	